

## 유동층의 특성과 모델

田海秀·李濟根

高麗大學校 工科學 化學工學科

## Characteristics and Models of Fluidized Bed

Hai-Soo Chun and Jea-Keun Lee

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering  
Korea University, Seoul 132, Korea*

### 要約

流體-固體系 流動層反應器는 流體와 固體間 接觸形態로 보면 非均一流動層(또는 氣泡流動層)과 均一流動層으로 분류할 수 있다. 工業적으로 重要な 氣泡流動層反應器內의 化學反應을 예측하고자 많은 형태의 二相모델이 제안되었다. 이 모델들의 設定條件과 그 特性을 살펴보고, 아울러 均一流動層中的 하나이며 최근 開發應用發展이 기대되는 電氣化學流動層反應器(또는 流動層電極反應器)에 대한 特性을 살펴보고자 한다.

### Abstract

Fluid-solid fluidized bed reactors may be classified by various types according to kinds of contacting of solids by fluid, operating conditions, the dynamic behaviour of the solids, or the mode of solid movement(circulation). The fluid-solid fluidized system which belong to the first(kinds of contacting of solids by fluid) divide into two categories, so-called "an aggregative fluidized bed, or a bubbling fluidized bed" and "a particulate fluidized bed, or a homogeneously fluidized bed". The former is industrial importance for many gas-solid reactions. Many two-phase reactor models have been proposed in an effort to predict chemical conversions in aggregative fluidized beds(or gas-fluidized beds). In this paper the assumptions underlying these models are considered, and it is shown their characteristics of some models. In recent years a considerable amount of work has been carried out on electrodepositions, batteries and preparations of chemicals using electrochemical fluidized bed reactors(fluidized bed electrode), one of particulate fluidized beds. It consists of a bed of conducting particles fluidized by the upward flow of electrolyte through some form of distributor and all bed-particles act as an electrode. The basic principles of the fluidized bed electrode and their characteristics are also reviewed here.

## 1. 서 론

工業적으로 중요한 流體—固體系 反應에 대해서 流動層 反應器는 固定層 反應器에 비하여 유리한 점이 많다. 固體處理가 용이한 점(특히 被毒現象이 빠른 촉매의 경우), 物質傳達 및 傳熱特性이 양호한 점, 等溫 또는 均一 操作이 가능한 점, 反應 表面積이 큰 점(특히 電氣化學反應이 수반되는 電氣化學 流動層 反應器(즉 流動層 電極의 경우) 등의 장점이 있다. 그러나 擴大化의 難點, 精確한 모델 설정의 어려움, 高溫流動層의 경우 습도 조절 문제 등 應用設計上 어려움이 따르고 있다.

一般 化學反應器는 대상 물질의 物資收支 및 에너지收支式으로 부터 數學的 모델을 쉽게 세울 수 있고, 그에 따른 性能檢討가 비교적 용이하지만, 流動層 反應器의 실용적인 모델을 만들기란 流動化 過程의 物理的 現象과 流體—固體接觸形態등을 정확히 파악하기가 어려워 용이하지 않다. 그럼에도 과거 20여년 간 많은 모델이 제안되었으며, 그 모델들의 實用性 여부 검토에 많은 노력을 기울여 왔다.

乾燥, 鑛石의 焙燒나 煨燒, 觸媒反應같은 氣—固系 뿐만 아니라 流動層 電極과 같은 液—固系 流動層의 應用開發에 관심이 집중되고 있다. 工業적으로 가장 많이 접하게 되는 氣泡流動層 反應器에 대한 모델을 分類하고 그중 몇 개 중요한 것의 내용을 살펴 봄과 아울러 流動層電極 反應器에 대한 특성을 살펴 보고 저 한다.

## 2. 모델 設定條件 및 分類

그림 1에서 보는 바와 같이 固體粒子가 均一하게 流動化되는 경우(particulate fluidization)<sup>46)</sup>와 非均一 流動化의 경우(aggregative fluidization, bubbling fluidization)가 있다. 이 aggregative fluidization은 氣泡流動層과 슬러그流動層으로 나누어 진다. 工業적으로 가장 널리 쓰이는 것은 氣泡流動層이다. 먼저 이 氣泡流動層을 살펴 보기로 한다.

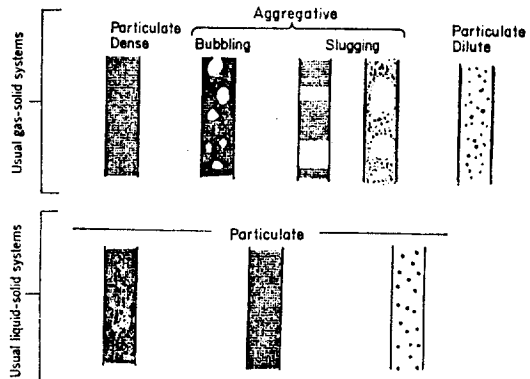


Fig. 1. Concentrations in fluid-solids systems.

氣體에 의해 과격히 流動化되는 固體 粒子層은 二相, 즉 氣泡相(bubble phase)와 濃厚相(dense phase)으로 뚜렷이 구분된다. 여기서 濃厚相은 固體粒子和 그 粒子들 사이에 갇힌 氣體로 이루어진다. 특히 粒子徑  $400\mu$  이하인 流動層에서는 氣泡氣體(bubble gas)는 그를 둘러싼 cloud 안에 있는 粒子들만이 接觸하게 된다.

그리고 化學反應은 濃厚相內에서 非均一相 反應으로 일어나기 때문에 氣泡流動層內에서 化學反應速度를 예측하는데 單一相 모델은 필요없게 된다. 그래서 여러가지 형태의 二相 모델이 제안되었는데 대부분의 모델은 Simple Two-phase Model(Type I)과 氣泡의 動力學原理를 근거로 세워진 Bubbling Bed Model(Type II)로 分類<sup>1)</sup>된다. 각 모델은 二相內에서 또는 二相間에 氣體混合의 형태와 정도에 대한 가정 조건을 어떻게 잡느냐에 따라 서로 다르게 된다. 보통 plug flow 또는 完全混合(complete mixing)된다는 극단적인 경우에 대해 均一相 反應의 反應器履歷을 우선 고려해서 二相에 각각 적용하고 있다.

그러면 가장 간단한 1次非可逆反應의 경우 反應物 A의 傳換率은 각각 다음과 같다.

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \exp(-k\tau) : \text{plug flow} \quad (1)$$

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{1+k\tau} : \text{complete mixing} \quad (2)$$

여기서  $C_A$ 는 초기농도,  $C_{A0}$ 가 反應器內에서 체재시간  $\tau$ 만큼 경과한 후의 A 성분의 농도이다. 일반적으로 plug flow 反應器가 完全 混合型

反應器보다 더 높은 傳換率을 나타내는 것은 잘 아는 사실이다.

모든 모델에서 다루어 지기 때문에 氣-固系 觸媒反應에 대한 速度 상수를 설명해야만 한다. 성분 A가 1次非可逆反應일 경우 速度式은 다음과 같이 표시된다.

$$-\frac{1}{V_r} \frac{dN_A}{dt} = k_s C_A (\text{mole} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (3)$$

여기서  $V_r$ 은 反應器 體積인데, 氣-固系 反應에 대해선 어떻게 고려해 줄 것인가 하는 것은 아주 중요하다. 固體粒子가 非多孔性이면 層空間率  $\epsilon$ 를  $V_r$ 에 곱해주어야 하며, 多孔性 觸媒粒子이면  $(1-\epsilon)(E)$ 항을  $V_r$ 에 곱해주어야 한다.

$$-\frac{1}{V_r} \frac{dN_A}{dt} = k_s \epsilon C_A : \text{nonporous particle bed} \quad (4)$$

$$-\frac{1}{V_r} \frac{dN_A}{dt} = k_s (1-\epsilon)(E) C_A : \text{porous particle bed} \quad (5)$$

여기서  $E$ 는 effectiveness factor이다.

以上은 氣泡流動層에 대한 설명이다.

다음 particulate fluidized bed 중에서 液-固流動層에 해당하는 電氣化學流動層 反應器를 살펴보자. 이 反應器는 보통 流動層電極이라 부르며, 이 電極은 連續相(電解液)과 分散相(固體粒子 電極)으로 구분된다. 이것은 流動層 전체가 電極 역할을 하게 되므로 固定 電極에 비하여 反應表面積이 월등히 클 뿐만 아니라 一般 流動層의 利點을 지니고 있기 때문에 電着(電解精鍊, 電解採取, 電解被覆), 電池, 有機物 및 無機物 電解製造<sup>44, 45)</sup> 등의 분야에 利用開發이 기대된다.

## 2-1 氣泡流動層 모델

### (a). Simple Two-phase Models (Type I Models)

氣泡流動層에서 이 단순 모델은 그림 2와 같이 dense phase와 bubble phase가 平行으로 이루어져서 그 二相間에 橫斷流(cross flow)가 있다고 간주하는 것이다. 그래서 최소한 세개의 因子, 즉 各相內에서 backmixing-degree 및 橫

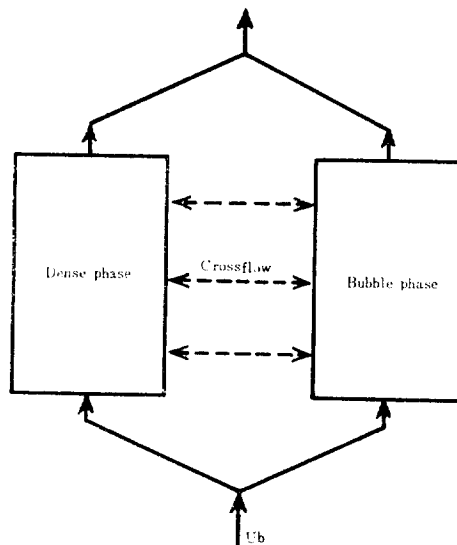


Fig. 2. Schematic representation of simple (type I) two-phase models.

斷流 速度 등의 매개변수가 포함된다. 더 나아가 二相間 氣體의 分割이 규정되어야만 하고 氣泡相에는 固體粒子가 들어있지 않다고 보거나 또는 다소 포함되는 것으로 간주하는 경우가 있게 된다. 일반적으로 氣泡相內에는 plug flow로 가정한다. 그리고 dense phase에 대해선 plug flow 또는 完全 混合되는 것으로 가정하는가 하면 axial dispersion model 또는 tanks-in-series model로 보는 등 여러 형태로 가정하고 있다.

表 1에 각 모델에서 세운 가정조건들을 표시했는데 이 가정항을 서로 조합해서 모델을 택하는 경우가 많다. 그리고 表 2에는 研究者들이 化學反應을 예측하기 위해 채택한 가정조건들이 어떻게 다른가를 알 수 있도록 작성되었다.

복잡한 모델을 設定하여 實際反應器 履歷(realistic performance of fluidized bed reactors)에 접근시키려는 의도는 좋지만 設計나 擴大化 目的으로 볼 때는 그리 바람직한 것은 못된다.

이 단순 모델의 성공적인 예는 May<sup>2)</sup>와 van Deemter<sup>3)</sup>에 의해 제안된 것으로 層은 gas pocket로 이루어졌고 이로인해 dense phase가 混合되며 eddy diffusion이 일어난다고 간주한 것이다. 후에 더 진전시킨 것으로는 증류탑과 유사하게 二相이 逆流하며 相間擴散에 의해 氣體交換이

**Table 1. Assumptions upon Which Two-Phase Reactor Models are Based (Bubbling Fluidized Bed)**

Type I Models: (Simple two-phase models)	Type II Models: (Bubbling bed models)
<p>A) Phases chosen: 1. Two phases, bubble phase completely free of particles</p> <p>2. Two phases, dilute phase including solids but not specifically cloud or wake solids</p> <p>B) Flow of gas in the bubble phase:</p> <p>a. Visible bubble flow, <math>G_b</math>, which is assumed to be gas flow in excess of that required at incipient fluidization</p> <p>b. Entire flow of gas.</p> <p>c. Not specified or measured independently.</p> <p>C) Back mixing in dense phase:</p> <p>1. Axial dispersion model: axial dispersion coefficient, <math>D</math>, obtained from independent gas mixing studies or kept as a correlating parameter.</p> <p>2. Tanks in series model.</p> <p>3. Plug flow (<math>D=0</math>)</p> <p>4. Perfect mixing (<math>D=\infty</math>)</p> <p>5. Downflow of dense phase gas permitted.</p> <p>D) Transfer of gas between phases:</p> <p>a. Transfer rate obtained by independent gas mixing or mass transfer studies or kept as a correlating parameter.</p> <p>b. Transfer or crossflow coefficient calculated on the basis of chemical reaction data.</p> <p>c. Crossflow based on mechanistic expression.</p>	<p>A) Phases chosen: 1, 2. as for Type 1.</p> <p>3. Two phases; a cloud-unit phase which includes bubbles and their associated clouds (and sometimes wakes) and an emulsion phase which includes the remainder of the dense phase.</p> <p>4. Three "phases": bubble phase, cloud phase (including bubble wakes), and an emulsion phase as in 3.</p> <p>5. Three "phases": bubble phase, upflow dense and downflow dense phase.</p> <p>B) Flow of gas in the bubble phase:</p> <p>a, b, c. as for Type 1.</p> <p>d. Visible bubble flow plus throughflow.</p> <p>C) Backmixing in dense phase:</p> <p>1-5. as for Type 1.</p> <p>6. Axial dispersion model: <math>D</math> estimated on the basis of chemical reaction studies.</p> <p>7. Axial dispersion model: <math>D</math> estimated by means of a mechanistic model.</p> <p>D) Transfer of gas between phases:</p> <p>a-c. as for Type 1.</p> <p>d. No resistance to transfer across bubble/cloud interface.</p> <p>e. Transfer across bubble/cloud interface by diffusion and/or throughflow.</p> <p>f. No resistance to transfer across cloud/emulsion boundary.</p> <p>g. Transfer across cloud/emulsion boundary due to diffusion.</p> <p>h. No gas transfer across cloud/emulsion boundary.</p> <p>i. Transfer across bubble/upflow dense phase by gas-circulation.</p> <p>j. Transfer across upflow dense phase/downflow dense phase</p> <p>E) Cloud size: D. Davidson M. Murray or "corrected Murray"</p> <p>F) Flow within bubble: s. streamline pm. perfectly mixed</p> <p>G) Flow within cloud: s. streamline pm. perfectly mixed</p> <p>H) Wake: W. included with the cloud N. ignored or treated as part of overall dense phase.</p>

일어난다고 간주한 모델이며 이의 應用 例는 HCl 을 공기 산화하여  $Cl_2$  를 만든 Deacon 工程의 변형인 Shell Chlorine 工程<sup>4)</sup>의 反應器 設計

이다. 그리고 Mireur and Bischoff<sup>5)</sup>가 dense phase axial dispersion coeff.와 crossflow coeff.를 장치 형태와 氣體 空塔速度만의 함수로 實驗

**Table 2. Chemical Reactor Models in the Literature(Bubbling Fluidized Bed)**

Type 1 Models	A*	B	C	D				
Shen and Johnstone(6)	1	a	3	b				
	1	a	4	b				
Mathis and Watson (7)	2	a	3	b				
Lewis et al (8)	2	b	3	b				
	2	b	4	b				
May (2)	1	a	1	a				
Lanneau (9)	2	c	5	c				
Gomezplata and Shuster (10)	1	a	3	b				
Van Deemter (3)	1	c	1	a				
Mamuro and Muchi (11)*	1	a	2	b				
Kobayashi et al (12)	2	a	3	a				
	2	b	3	a				
	2	a	4	a				
Mireur and Bischoff (5)	1	a	1	a, b				
Van Deemter (4) <sup>o</sup>	1	c	3, 5	a				
Type 11 Models:	A*	B	C	D	E	F	G	H
Orcutt et al (13)	1	a	3	e, f	—	pm	—	N
	1	a	4	e, f	—	pm	—	N
Davidson and Harrison (14)	1	a	3	e, f	—	pm	—	N
	1	a	4	e, f	—	pm	—	N
Rowe (15)	3	a	3	d, h	D	pm	pm	W
Rose (16)	3	a	3	e, h	D	s	s	N
	3	a	3	e, h	D	pm	s	N
	3	a	3	d, h	D	pm	pm	W
Partridge and Rowe (17)	3	a	3	d, g	M	pm	pm	W
Toor and Calderbank (18)*	1	a	3	e, f	—	pm	—	N
	1	a	4	e, f	—	pm	—	N
	3	a	6	e, g, h	D	pm	s	N
	3	a	6	e, g, h	D	pm	s	N
	3	a	6	e, g, h	D	pm	pm	N
Hovmand and Davidson (19) <sup>#</sup>	1	a	3	e, g	—	pm	—	N
Kunii and Levenspiel (20)	4	a, d	5, 7	e, g	D	pm	pm	W
Kato and Wen (21)*	3	b	2	a, d	D	pm	pm	N
Chiba and Kobayashi (22)	3	a	3	b, d	M	pm	pm	W
Fryer and Potter (23)	4	a, d	5	e, g	—	pm	—	N
Gwyn and Parker (24)	5	a	5	i, j	—	pm	—	N

\*letters refer to the categories in Table 1. \*slugging beds only. \*bubble growth accounted for. °each phase divided into an upward and a downward moving region.

的 相互關係를 얻는 모델도 성공적인 것 중의 하나이다.

(b) Bubbling Bed Models(Type II, Models based on bubble dynamics)

들뜰번형의 모델은 원래 單一氣泡의 動力學을

기초로 한 것이며 理論的이거나 實驗的인 모델 이거나 氣泡 上昇速度, cloud 形成, 氣泡內 氣體의 相間傳達 등의 因子들을 고려하였다. 表 1에서 보는 바와 같이 이 모델에선 가정조건이 더 많이 추가된다.

때로는 dense phase를 cloud-unit phase(氣泡와 wake를 포함하는 부분)와 emulsion phase (cloud-unit phase를 除外한 나머지 dense phase 부분)로 나누는 경우가 있는가 하면 bubble phase, cloud phase(wake를 포함), emulsion phase 등 三相으로 구분하는 경우도 있다. 또는 cloud를 무시하는 경우도 있다. cloud 크기에 대해서는 여러 理論이 있으며 bubble wake를 cloud에 포함시켜 고려하는 경우도 있다. 氣泡內의 흐름과 cloud內 흐름이 流線形 또는 完全混合形 흐름이라 간주한 경우가 있다. 그리고 相間傳達低抗에 대해서는 많은 가정이 設定되어 있다. 이에 관하여 表 1 및 表 2에 면밀히 표시되었다. Type II Model 중에서 가장 주목할 만한 것은 Davidson & Harrison Model이며, 이것을 기초로하여 氣泡合致 영향을 고려하여 수정하기도 하고(Toor & Calderbank), bubble cloud 개념을 도입하여 수정(Partridge & Rowe)하기도 했다.

## 2-2. 電氣化學流動層 反應器 Model

流動層電極에서의 連續相(電解液)은 反應物質이 포함된 水溶液이거나 傳導성을 높이기 위해 補助電解液을 첨가하여 만든다. 그리고 分散相은 電極 역할을 하게 되고 傳導性 粒子 또는 傳導性 物質로 被覆된 粒子를 쓴다. 粒子 分散相이 電極 역할을 하게 하기 위해서는 電流을 공급하는 feeder가 있어야 하고 그와 反對편에 相對 電極이 設置되어야 한다. 電極反應은 連續相의 電位와 分散相의 電位와의 差에 의하여 일어난다. 이에 대한 연구는 아직 많지 않아서 Fleischmann Model<sup>25)</sup>과 Goodridge Model<sup>26)</sup>이 주종을 이루고 있다.

## 3. 각 모델의 特性

몇개 모델의 內容을 살펴보기 위하여 一次元 二相 모델의 一般形으로 부터 서술하고 그 순서는 서술에 편리한 대로 택한다.

### 3-1. 氣泡流動層모델의 特性

(a) General One-dimensional Two-phase Mo-

del<sup>27)</sup>

간단히 해석적으로 풀 수 있는 1次非可逆反應단을 생각하자. 그림 3에 나타난 바와 같이 氣泡流動層 反應器內의 interstitial(dense) phase에 대한 反應成分 A의 物質收支式은 다음과 같다.

$$\underbrace{\frac{\partial C_{AI}}{\partial t}}_{\text{(transient response)}} - \underbrace{D_I \frac{\partial^2 C_{AI}}{\partial z^2}}_{\text{(back diffusion)}} + \underbrace{U_I \frac{\partial C_{AI}}{\partial z}}_{\text{(bulk flow)}} + \underbrace{Q_M(C_{AI} - C_{AC})}_{\text{(interphase exchange)}} + \underbrace{k_I C_{AI}}_{\text{(chemical reaction)}} = 0 \quad (6)$$

(bubble+cloud) phase에 대한 식은 ;

$$\frac{\partial C_{AC}}{\partial t} - C_C \frac{\partial^2 C_{AC}}{\partial z^2} + T_C \frac{\partial C_{AC}}{\partial z} + Q_M(C_{AC} - C_{AI}) + k_C C_{AC} = 0 \quad (7)$$

위 식들은 여러가지 가설을 세움으로써 간단해지며 여러 모델이 이루어지게 된다. 예를 들어 몇 모델은 氣泡相 氣體의 back diffusion을 무시하거나 또는 定常狀態를 유지시켜 transient response 항을 소거시킨다.

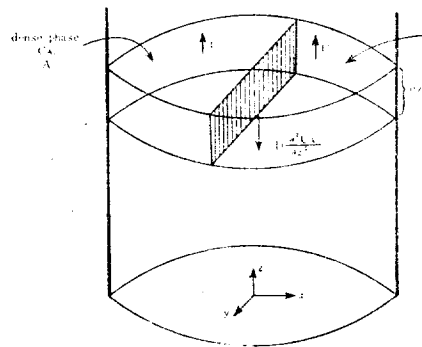


Fig. 3. The General One-dimensional Two-phase Model

(b) Partridge-Rowe Model<sup>17)</sup>

이 모델은 dense phase 氣體는 plug flow, (bubble+cloud) phase 氣體는 完全 混合된다는 가정하에 세워졌기 때문에 그 一般式 다음과 같다.

$$U_I \frac{dC_{AI}}{dz} + Q_E \frac{A_C}{A_I} (C_{AI} - C_{AC}) + k_I C_{AI} = 0 \quad (8)$$

$$U_C \frac{dC_{AC}}{dz} + Q_E(C_{AC} - C_{AI}) + k_C C_{AC} = 0 \quad (9)$$

만일 一次 非可逆反應이면 다음과 같이  $C_{AI}$  또는  $C_{AC}$ 에 대한 線形 微分方程式으로 표시된다. 그러나 一次反應이 아니면 試值法<sup>28)</sup>으로 풀어야 한다. 그리고 非多孔性 또는 多孔性 觸媒일 경우는 (4) 또는 (5)식 처럼 속도상수가 수정되어야만 한다.

$$\frac{d^2 C_{AC}}{dz^2} + J \frac{dC_{AC}}{dz} + K C_{AC} = 0 \quad (10)$$

$$J = \frac{Q_E + k_C}{U_C} + \frac{Q_E A_C}{A_I U_I} + \frac{k_I}{U_I}$$

$$K = \frac{k_C Q_E A_C}{U_C U_I A_I} + \frac{k_I}{U_C U_I} (Q_E + k_C)$$

(10)식의 보조식은;

$$S^2 + JS + K = 0$$

(bubble+cloud) phase에 대한 解는 다음과 같다.

$$C_{AC} = Y_1 \exp(S_1 Z) + Y_2 \exp(S_2 Z) \quad (11)$$

여기서 적분상수  $Y_1$ 과  $Y_2$ 는 초기 경계조건으로부터 얻는다.

$C_{AI}$ 와  $C_{AC}$ 에 대한 완전한 식은 훨씬 복잡하지만 다음 두 매개변수를 근거로 총괄 전환율을 算出할 수 있다. 그 하나는 相間 氣體交換率  $Q_E$ 이고, 다른 하나는  $\alpha$  ( $= \frac{\text{interstitial gas velocity}}{\text{bubble velocity}}$ )이다.  $\alpha$  값은 平均 氣泡徑( $d_b$ )와 氣泡體積( $V_b$ )를 측정함으로써 계산할 수 있다. 즉

$$\frac{V_c}{V_b} = \frac{1.17}{\alpha - 1}, \quad \alpha = \frac{U_b}{U_{mf}} \quad (12)$$

$$U_b = K' \left( \frac{g d_b}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

이 모델의 발표초기에는  $\alpha$  값을 二次元 流動層을 관찰하여 얻었지만 최근에는 三次元層의 X-ray法<sup>29)</sup>으로 얻고 있다.  $Q_E$ 는 (bubble+

$$C_{Au} = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{(\lambda_2 + n_R + N_R) \exp(-\lambda^{\frac{1}{2}}) - (\lambda_1 + n_R + N_R) \exp(-\lambda^{\frac{1}{2}})} \quad (18)$$

여기서  $\lambda_1$ 과  $\lambda_2$ 는 다음 (19)식의 根이다.

$$\lambda^2 - \left[ \frac{n + (1 + \beta)n_R - \beta N_R}{\beta(1 + \beta)} \right] \lambda - \left[ \frac{n \cdot n_R + n N_R + n_R N_R}{\beta(1 + \beta)} \right] = 0 \quad (19)$$

속도론항  $n_R$  및  $N_R$ 은 제외하고라도, Partridge-Rowe Model과 마찬가지로 두매개 변수  $\beta$

cloud) phase 흐름을 마치 不混和性 液體層을 다른 液滴이 上昇하는 거와 유사한 것으로 간주하여 다음과 같이 三相 사이의 物質傳達함으로 표시한다;

$$Sh_c = 2 + 0.69 S_c^{\frac{1}{3}} R_c^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

$$\text{여기서 } S_c = \frac{\mu}{\rho D_G}$$

$$R_{cc} = \frac{\rho U_R d_c}{\mu}$$

cloud 空間 單位體積當 流速으로 表示되는 總括傳達速度는 다음과 같다.

$$Q_E = \frac{3.9 \epsilon D_G Sh_c}{(V_c)^{\frac{2}{3}}} \quad (15)$$

이 모델은 反應氣體의 backmixing을 고려하지 않았기 때문에 傳換率이 실제 값보다 높게 나타난다.

(c) Van Deemter Counter Current Flow Model<sup>3)</sup>

이 모델은 表 2에서 보는 바와 같이 단순 二相 모델이다. gas pocket가 上昇流相을 이루고 나머지 氣體와 粒子가 下降流相을 이룬다고 가정하였고 渦流運動은 수직류와 수평교환에 따라 일어난다고 표시하였다.

一次 不均一相 觸媒反應에 대한 식을 다음과 같이 표시했다.

$$f_d U_d \frac{dC_{Ad}}{dz} + Q_M(C_{Ad} - C_{Au}) + f_{sd} k_d C_{Ad} = 0 \quad (16)$$

$$f_u U_u \frac{dC_{Au}}{dz} + Q_M(C_{Au} - C_{Ad}) + f_{su} k_u C_{Au} = 0 \quad (17)$$

(16)식과 (8)식, (17)식과 (9)식은 유사하지만 각 모델에서 세운 가정조건은 전혀 다르다.

(16)식과 (17)식을 解析의으로 上昇流相의  $C_{Au}$ 에 대하여 풀면;

와  $n$ 을 고려하게 되어있다. 이 값들은 충격응답실험<sup>30)</sup>으로 variance( $\sigma^2$ )를 구하여 결정하였

다. 즉

$$\sigma^2 = f(\beta, n)$$

이 모델은 매개변수의 결정이 어렵기는 하지만 이미 성능을 알고 있는 流動層 資料를 이용하여 큰 오차없이 設計할 수 있는 장점을 가지고 있다.

(d) Davidson-Harrison Model<sup>14)</sup>

이 모델은 氣泡의 動力學을 기초로 세운 최초의 것중 하나이며 가정조건은 다음과 같다(더 상세한 것은 表 2 참조).

- i) 單一 氣泡徑(相當 氣泡徑)
- ii) 氣泡內에서 反應은 없다.
- iii) 相間 氣體交換은 分子擴散과 bulk flow의 조합과정에 의하여 일어난다.

그리고 dense phase가 完全混合된다고 본 경우와 plug flow한다고 본 경우가 있다.

- i) 濃厚相 氣體가 安全混合되는 경우.

이때 總括傳換率로 표시된 解는 ;

$$C' = \frac{C_A}{C_{A0}} = \beta \exp(-X) + \frac{[1 - \beta \exp(-X)]^2}{[k' + 1 - \beta \exp(-X)]} \quad (20)$$

여기서

$$\beta = 1 - \frac{U_{mf}}{U}$$

$$k' = \frac{kH_0}{U}$$

$$X = \frac{Q_M H}{U_b V}$$

$$\frac{Q_M}{V} = 4.5 \left( \frac{U_{mf}}{d_e} \right) + 5.85 \left( \frac{D_G^{\frac{1}{2}} g^{\frac{1}{4}}}{d_e^{5/4}} \right)$$

서로 다른 가설하의 모델이지만,  $X$ 는 van Deemter 식의  $n$ 와 유사하고,  $\frac{Q_M}{V}$ 는 Partridge-Rowe 식의  $G_E$ 와 유사하다. 그리고  $k'$ 과  $n_R$ (van Deemter 식)도 유사하다.

(20)식을 살펴보면

- i)  $k' \rightarrow \infty$ 이면,  $C' \rightarrow \beta \exp(-X)$

즉 反應器를 나오는 傳換率은 氣泡가 bypassing 될 때의 極限值에 達한다.

- ii)  $X \rightarrow \infty$ 이면,  $C' \rightarrow \frac{1}{1+k'}$

즉 流動層 全體가 完全混合될 때의 결과에 해

당한다.

- ii) 濃厚相 氣體가 plug flow 할 경우.

이때 層上端에서 傳換率은 ;

$$C' = \frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{m_1 - m_2} \left[ m_1 \exp(-m_2 H) \left( 1 - \frac{m_2 H U_{mf}}{X U} \right) - m_2 \exp(-m_1 H) \left( 1 - \frac{m_1 H U_{mf}}{X U} \right) \right] \quad (21)$$

여기서  $m_1$ 과  $m_2$ 는 다음 식으로 부터 얻는다.

$$2H(1-\beta)m = (X+k')$$

$$\pm [(X+k')^2 - 4k'X(1-\beta)]^{\frac{1}{2}}$$

이 모델은 氣泡徑에 대한 애매한 점이 있지만 현장 기술자의 설계 목적으로는 적절하다고 본다.

(e) Kunii-Levenspiel Bubbling Bed Model<sup>20)</sup>

이 모델은 May-van Deemter Model과 Davidson-Harrison Model의 일부를 조합한 것으로서 기본 가정조건은 다음과 같다.

- i) 氣泡는 크기가 均一(effective bubble diameter)하며 plug flow를 한다.

- ii) 反應物은 氣泡相에 의해서 層內로 傳運된다.

- iii) 上昇 氣泡주위의 氣體흐름은 Davidson-Harrison Model을 따르며, 각 氣泡는 固體 wake를 수반하므로 固體는 emulsion phase로 下降하여 순환이 된다.

- iv) emulsion phase는 최소 유동화 상태를 유지하며 氣體와 固體間의 상대속도는 일정하다.

- v) 氣泡相과 濃厚相間 總括交換係數는 다음 식으로 표시했다.

$$\frac{1}{K_{be}} = \frac{1}{K_{bc}} + \frac{1}{K_{ce}} \quad (22)$$

여기서  $K_{bc}$ 는 氣泡와 cloud 사이에 交換係數로서 다음과 같다.

$$K_{bc} = 4.5 \left( \frac{U_{mf}}{d_b} \right) + 5.85 \left( \frac{D_G^{\frac{1}{2}} g^{\frac{1}{4}}}{d_b^{5/4}} \right) \quad (23)$$

그리고  $K_{ce}$ 는 cloud와 emulsion phase 사이에 交換係數로 다음과 같다 ;

$$K_{ce} = 6.78 \left( \frac{\epsilon_{mf} D_G U_b}{d_b^3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (24)$$

이 모델에서 cloud형성은 Higbie 침투이론을



근거로 유도된 것이다. 이 모델의 최종 傳換率 식은 ;

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \exp(-K_f) \quad (28)$$

여기서

$$K_f = \left( \frac{1-\epsilon}{1-\epsilon_{mf}} \right) \left( \frac{U_0}{U_{br}} \right) (k\tau_m)$$

$$\left( \gamma_b + \frac{k}{K_{bc}} + \frac{1}{\gamma_c + \frac{1}{\frac{k}{K_{ce}} + \frac{1}{\gamma_e}}} \right)$$

$$\gamma_b = \frac{\text{volume of solids dispersed in bubbles}}{\text{volume of bubbles}}$$

$$\cong 0.001 \sim 0.01$$

$$\gamma_c = \frac{\text{volume of solids within cloud \& wakes}}{\text{volume of bubbles}}$$

$$= (1-\epsilon_{mf}) \left( \frac{\frac{3U_{mf}}{\epsilon_{mf}}}{U_{br} - \frac{U_{mf}}{\epsilon_{mf}}} + \alpha \right)$$

$$\alpha = \frac{\text{volume of wakes}}{\text{volume of bubble}} \cong 0.25 \sim 1.0$$

$$U_{br} = 0.711(gd_b)^{\frac{1}{2}}$$

$$\gamma_e = \frac{(1-\epsilon_{mf})(1-\delta)}{\delta} - (\gamma_c + \gamma_b)$$

$$\delta = \frac{U_0 - U_{mf}}{U_b}$$

이 모델은 氣體 空塔速度가 임계속도  $U_{cr}$  보다 커서 氣泡거동이 맹렬할 경우 設計應用이 유리하다. 임계속도 이상에서는 濃厚相內 固體는 上昇氣體보다 더 빨리 下降하게 되므로 濃厚相內 氣體흐름 방향은 바뀌게 되는 결과가 된다. 임계속도 값은 다음 식으로 구한다.

$$\frac{U_{cr}}{U_{mf}} \geq \left[ 1 + \frac{1}{\epsilon_{mf} f_w} \right] [1 - \epsilon_B(1 + f_w)] \quad (26)$$

여기에  $f_w = 0.2 \sim 0.4$  일 때  $\frac{U_{cr}}{U_{mf}} \geq 6 \sim 11$ 의 대략값을 얻게된다. 空塔速度가  $6 U_{mf}$ 를 초과하게 되면 濃厚相 氣體의 backmixing이 상당히 크게됨을 알 수 있다.

(f) Fryer-Potter Countercurrent Backmixing Model<sup>23)</sup>

이 모델은 Kunii & Levenspiel Model과 거의 같은 가설하에 세워졌지만 系를 더욱 세밀하게

취급하였다. Kunii & Levenspiel Model에서는 cloud-wake와 emulsion phase內的 反應을 무시한 반면에 이 모델에서는 이 反應을 고려하므로서 三相 각각에서 反應이 일어나는 것으로 간주해서 미분방정식을 얻었다.

氣泡相에 대한 식은 ;

$$\frac{d\left(\frac{C_b}{C_0}\right)}{dz} = -\frac{K_{bc}H\epsilon_b}{U_{gb}} \left( \frac{C_c}{C_0} - \frac{C_b}{C_0} \right) \quad (27)$$

cloud-wake phase와 emulsion phase에 대한 식도 위식과 유사하다.

임계속도  $U_{cr}$ (26식)이상의 空塔速度에서 이들 연립 미분방정식을 컴퓨터로 풀 결과 層表面 근방에서 최소치가 나타나는 軸方向 농도분포를 얻었다. 이 履歷은 다른 모델에서 볼 수 없는 결과인데 최근에 오존 분해반응 연구에서 다시 확인한 바 있다.

(g) Kato-Wen Bubble Assemblage Model<sup>21)</sup>

이 모델은

i) 氣泡層을 일련의  $n$ 個 “房”으로 분할하고, 각 “房”의 높이는 해당 層高地點에서 氣泡徑과 同一한 것으로 간주했다.

ii) 각 “房”에 있어서 氣體는 完全混合된다고 간주하고(tanks in series), 相間交換係數는 다음 식으로 주어졌다.

$$f_u = \frac{11.0}{d_b} \quad (28)$$

여기서  $d_b$ 는 平均 氣泡徑

iii) 平均 氣泡徑은  $n$ 와  $f_u$ 를 決定하기 때문에 가장 중요한 매개변수이다. 氣泡는 球形이며 그 주위에 球形 cloud로 둘러싸여 있다고 본다. 이 平均 氣泡徑은 多孔性 分散板에 관련하여 다음의 Kobayashi 관계식<sup>22)</sup>을 이용했다.

$$d_b = d_{b0} + 1.4\rho_p d_p \left( \frac{U}{U_{mf}} \right) h \quad (29)$$

이 모델은 조정 매개변수가 포함되지 않아서 擴大化 目的으로 아주 유용하지만 아직껏 不確實性이 있다. 그리고 일반적인 접근방법은 비교적 健全하다고 인정하나 큰 약점은 일련의 “房”과 같은 크기의 球形氣泡로 택한 것이다. 大形 流動層內的 氣泡는 球形이 아니고 氣泡 밑 wake로 상당량의 固體粒子가 동반되고 있는 것이다.

(h) Chiba-Kobayashi Bubble Flow Model<sup>33)</sup>

이 모델은 실험적 근거로 조리있게 매개변수를 산출하여 流動層 反應器의 特性을 설명한 가장 이해력있는 것으로 알려지고 있다. Emulsion phase 氣體는 plug flow 하며 觸媒表面上에서 반응물질이 평형을 이루고 있다고 간주하였다. 二相(bubble+cloud-wake와 emulsion phase)에 대한 물질수지식은 Partridge-Rowe Model의 (8)식, (9)식과 유사하다. 그러나 매개변수인 氣泡 크기와 相間 氣體交換係數는 전혀 다른 방법으로 표시하였다.

氣泡크기 ;

多孔性 分散板上에서 形成되는 初期 氣泡徑  $d_{b0}$ 는 다음과 같이 실험적으로 표시했다.

$$d_{b0} = \frac{1}{g^{\frac{1}{5}}} \left( \frac{6G}{\pi k' b} \right)^{\frac{2}{5}} \quad (30)$$

여기서

$$G = (U - U_{mf}) \frac{A}{n_d}$$

$$K'_b = \frac{U_b}{(gd_b)^{1/2}}, \text{ coeff. of rise velocity of the bubbles}^{34)}$$

그리고 氣泡가 形成되어지는 높이  $h_{b0}$ 는 ;

$$h_{b0} = h_0 + \frac{6d_{b0}}{7} \quad (31)$$

여기서  $h_0$ 는 分散板에서 내뿜어 올라오는 기체 분출높이다.

제 2 실험식은 層高  $h$ 의 함수로서 표시되는 相當 氣泡徑(眞氣泡의 體積과 同一 體積에 해당하는 球의 直徑),  $d_{be}$ 를 나타내는 것이다. 즉

$$d_{be} = d_{b0} \left[ 1 + 1.245 \left( \frac{h - h_{b0}}{d_{b0}} \right)^{\frac{2}{7}} \right] \quad (32)$$

(32)식은  $h \leq h_k$ 일 때 적용되며  $h_k$ 는 다음과 같이 표시된다.

$$h_k = h_{b0} + \left( \frac{2^{1.167k} - 1}{1.245} \right) d_{b0} \quad (33)$$

여기서

$$k = \frac{3 \ln \left[ (1 - f_w) \left( \frac{d_b}{d_{b0}} \right) \right]}{\ln 2} \quad (34)$$

만일  $h \geq h_k$ 일 경우는 (32)식이 수정되어야 한다.

氣體 交換係數 :

相間 交換係數는 氣泡와 emulsion phase 사이에 擴散으로 인한 交換量 및 교환되는 粒子表面上에 吸着되어 지는 氣體量으로 표시되어 지는 氣體量으로 표시되어 상당히 복잡하다.

그리고 이 모델의 최종식도 아주 복잡해서 생략하겠으며 그 解도 คอมพิวเตอร์를 이용하게 되어 있다. 이 氣泡 流動 모델의 장점은 실험실적 소규모 장치에서 필요한 매개변수를 결정할 수 있기 때문에 設計 目的으로 대단히 유용한 것으로 알려졌다.

## 3-2. 電氣化學 流動層 모델의 特性

(a) Goodridge Model<sup>26)</sup>

이것은 流動層 電極 모델로서 다음과 같은 가정하에 이루어졌다.

i) 分散相에서 charge transfer는 粒子 接觸으로 인하여 일어난다.

ii) 粒子間 傳達되는 荷電量은 接觸순간 電位差에 比例한다.

iii) 連續相과 分散相은 coincident continuum으로 간주한다.

iv) charge transfer는 一次元으로 간주한다.

각 相의 電流는 다음과 같이 유도되었다.

$$I_s = -K_s A \left( \frac{d\phi_s}{dn} \right) : \text{continuous phase} \quad (35)$$

$$I_m = -K_m A \left( \frac{d\phi_m}{dn} \right) : \text{dispersed phase} \quad (36)$$

여기서  $\phi_s$ 는 連續相의 電位이고  $\phi_m$ 은 分散相의 電位이다.  $n$ 은 電流흐름 方向으로의 거리이다. 그리고  $K_m$ 은 分散相에 대한 荷電 傳達係數인데 이는 Newman-Tobias의 多孔性 電極 모델에서 有效 比傳導도와 형태가 비슷하지만 내용은 다르다. 荷電 傳達係數는 傳導度の 次元을 가지며 層內 흐름조건에 따라 영향을 받는 比例 常致이다.

流動層電極(planar symmetry)內에서 荷電收支를 세워 電位分布式을 얻은 결과는 다음과 같다.

$$\frac{d}{dx} \left( K_m \frac{d\phi_m}{dx} \right) = A_p F(\phi) : \text{dispersed phase} \quad (37)$$

$$\frac{d}{dx} \left( K_s \frac{d\phi_s}{dx} \right) = A_p F(\phi) : \text{continuous phase} \quad (38)$$

여기서  $\phi = \phi_m = \phi_s$  는 局部 電極電位이고  $F(\phi)$  는 電極의 局部 分極함수를 표시한다.

(37)식과 (38)식에서  $K_m$  과  $K_s$  가  $x$  에 무관하다고 보고 다음 식을 얻었다.

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \left( \frac{K_m + K_s}{K_m K_s} \right) A_p F(\phi) \quad (39)$$

$F(\phi)$  함수를 알 수 있다면 경계조건을 이용하여  $K_m$  값을 얻을 수 있다. 그리고  $K_m$  값을 안다면 電位分布를 알 수 있게된다. 이 방법을 이용하여 Ismail<sup>35)</sup>은 실제 活性表面積을 나타내는 有效 面積係數  $\alpha'$  를 산출한 바 있다.

(b) Fleischmann Model<sup>25)</sup>

分散相에 있어서 電流에 대한 식은 :

$$i = \rho_m^{-1} \left\{ \frac{d\phi_m}{dx} - \left( \frac{d\phi_s}{dx} \right) \left( \frac{\epsilon^{\frac{1}{3}} - 1}{\epsilon^{\frac{1}{3}}} \right) \right\} \quad (40)$$

: dispersed phase

여기서 流動層 팽창이 적을 경우는 뒷 식중 마지막항은 소거되므로 결국 Ohm의 法則이 적용된 셈이다. 그리고 連續相에 대해서는 마찬가지로 다음과 같이 표시하였다.

$$i = -\rho_s^{-1} \frac{d\phi_s}{dx} \quad \text{: continuous phase} \quad (41)$$

그리고 電流와 分極과의 關係式은 다음과 같이 표시했다.

$$di = f(\eta, c) A_s \cdot dx \quad (42)$$

여기서  $\eta = \phi_m - \phi_s$  는 局部 活性分極이고  $c$  는 活性物質의 농도이고  $A_s$  는 電極 單位體積當 表面積이다.

(40), (41), 및 (42)식으로 부터

$$\rho_m^{-1} \frac{d^2\phi_m}{dx^2} - A_s f(\eta, c) = 0 \quad \text{: dispersed phase} \quad (43)$$

$$\rho_s^{-1} \frac{d^2\phi_s}{dx^2} + A_s f(\eta, c) = 0 \quad \text{: continuous phase} \quad (44)$$

濃度分極이 없는 電氣化學 過程에서 :

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(\alpha-1) n F \eta}{RT}\right) \right\} \quad (45)$$

이 때 두 極端的인 경우, 즉 電極反應이 非可逆反應이며 평형에 가까운 경우 ( $\eta \ll \frac{RT}{\alpha n F}$ )와, 평형에서 벗어날 경우 ( $\eta \gg \frac{RT}{\alpha n F}$ )를 각각 고려

했다.

평형에서 벗어날 때 만을 살펴보면 (45)식은 다음과 같이 된다.

$$i = f(\eta, c) = i_0 \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) \quad (46)$$

이 定量的인 關係式을 解析的으로 풀어 電位 履歷 曲線式을 얻었다. (참고문헌 25의 (49)식)

또한 限界 電流條件(또는 擴散 調節 過程)에 서는 다음 關係式으로 부터 그 解를 얻었다.

$$f(\eta, c) = \frac{n F D C(x)}{\delta} \quad (47)$$

그리고 그 다음 발표한 論文<sup>36)</sup>에서 다음과 같이 荷電 傳達係數를 解析的으로 얻어 발표하였다.

$$K'_m = \frac{3.55 \rho_s^{\frac{1}{3}} V_p^{\frac{2}{3}} K'_s}{\epsilon^{\frac{1}{3}} (\epsilon^{\frac{1}{3}} - 1) \tau^{\frac{1}{3}}} \quad (48)$$

Fleischmann Model에서 주목할 것은 電流 흐름方向으로 流動層 電極의 두께가 1 cm 정도가 最適이고 더 두꺼울수록 電力소모만 있게 된다고 발표하였다. 이는 流動層 電極 設計에 重要한 因子라 볼 수 있다.

## 4. 모델 比較 및 結論

### 4-1. 氣泡 流動層

Chavarie & Grace<sup>37, 38)</sup>는 二次元 유동층을 이용하여 오존 분해반응에서 얻은 실험 결과로서 각 모델 비교를 시행한 바 있다. 그 결과로서는 Davidson-Harrison Model B(dense phase gas가 plug flow 한다고 간주한 경우)가 총괄 전환율로 보아 가장 적합함을 보였으나 dense phase와 bubble phase 농도 분포가 실측치와 잘 맞지 않는 점으로 보아 다소 우연한 결과처럼 보이기도 한다. 그리고 이들이 후에 발표한 결과는 Kunii-Levenspiel Model이 더 정확히 실험치와 일치한다고 되어 있다. 그러나 dense phase 농도 이력을 정확히 추적하는 모델은 아직 없고, Part-ridge-Rowe Model이 측정치와 근사하기는 하지만 특히 分散板 부근 영역에선 상당히 벗어남을 볼 수 있다.

정확한 모델이 요구되는 경우는 화학 반응이

아주 느리거나 또는 아주 빠른 경우를 除外한 범위에 속할 때이다. 이 극한된 범위사이에선 層內 動力學的 현상이 반응기 이력을 결정하는데 가장 중요한 인자이므로 적절한 hydrodynamic model이 설계상 최적형임을 알 수 있다.

지금까지 유동층 반응기에 대한 모델이 많이 발표되었지만 현장설계 기술자에게 만족할만한 것이 그리 많지 않다. 최근 Bubble Model이 실제 반응기 이력에 접근되고 있지만 이 모델에서는 기포 크기와 相間, 交換係數를 실측해야 한다. 보통 기포 크기는 X-ray 조사법<sup>39)</sup>을 이용하여 얻을 수 있고, 相間 交換係數에 대한 실측법은 많은 문헌<sup>40)</sup>에 소개되어 있다.

#### 4-2. 電氣化學流動層 反應器(流動層電極)

Goodridge Model은 실측치를 근거로 한 반면 Freischmann Model은 해석적 방법으로 풀이한 모델이지만 그 결과는 유사하게 귀결되었다.

Goodridge Model은 간단한 형태로 전개되었기 때문에 설계 응용에 비교적 용이하리라 본다. 그리고 이 電氣化學 流動層型 反應器는 有機物 또는 無機物의 製造, 電池<sup>41)</sup> 및 金屬電着<sup>42, 43)</sup> 등의 分野에서 極大의 電極面積을 이용할 수 있는 장점이 있으므로 이 研究開發이 期待되고 있다.

### Nomenclature

- $A$  cross-sectional area of bed,  $\text{cm}^2$   
 $A_p$  superficial geometric area of the dispersed phase per unit volume of bed in the fluidized state,  $\text{cm}^{-1}$   
 $A_s$  surface area per unit volume of electrode,  $\text{cm}^{-1}$   
 $C$  concentration,  $\text{mole}/\text{cm}^3$   
 $C_A$  concentration of A,  $\text{mole}/\text{cm}^3$   
 $C_{AI}$  concentration of A in the interstitial phase,  $\text{mole}/\text{cm}^3$   
 $C_{AC}$  concentration of A in bubble plus cloud phase,  $\text{mole}/\text{cm}^3$   
 $C_{Ad}$  concentration of A in downflow phase,  $\text{mole}/\text{cm}^3$

- $C_{Au}$  concentration of A in upflow phase,  $\text{mole}/\text{cm}^3$   
 $C_b$  reactant concentration in bubble gas,  $\text{mole}/\text{cm}^3$   
 $C_c$  reactant concentration in cloud-wake gas,  $\text{mole}/\text{cm}^3$   
 $D$  diffusion coefficient,  $\text{cm}^2/\text{sec}$   
 $D_I$  diffusion coefficient in the interstitial phase,  $\text{cm}^2/\text{sec}$   
 $C_c$  diffusion coefficient in bubble plus cloud phase,  $\text{cm}^2/\text{sec}$   
 $D_G$  gas diffusion coefficient,  $\text{cm}^2/\text{sec}$   
 $d_b$  effective bubble diameter,  $\text{cm}$   
 $d_{b0}$  initial bubble diameter,  $\text{cm}$   
 $d_c$  diameter of sphere of same volume as gas cloud,  $\text{cm}$   
 $d_e$  diameter of sphere having the bubble volume,  $\text{cm}$   
 $d_p$  particle diameter,  $\text{cm}$   
 $E$  effectiveness factor,  
 $f_d$  volume fraction of gas in downflow phase  
 $f_{sd}$  volume fraction of the solids in downflow phase  
 $f_{su}$  volume fraction of the solids in upflow phase  
 $f_w$  volume fraction of wake  
 $F(\phi)$  dependency of current density on electrode potential  
 $F$  the Faraday,  $\text{C}/\text{mole}$   
 $g$  acceleration due to gravity,  $\text{cm}/\text{sec}^2$   
 $h$  distance from distributor,  $\text{cm}$   
 $H$  expanded bed height,  $\text{cm}$   
 $H_0$  bed height at minimum fluidization,  $\text{cm}$   
 $i$  local current density,  $\text{A}/\text{cm}^2$   
 $i_0$  exchange current density,  $\text{A}/\text{cm}^2$   
 $I_m$  general nomenclature for current flow in the dispersed phase,  
 $I_s$  general nomenclature for current flow in the electrolyte.  
 $k$  generalized first order rate coefficient,  $\text{sec}^{-1}$

- $k_c$  rate coefficient for the bubble plus cloud phase,  $\text{sec}^{-1}$   
 $k_d$  rate coefficient for downflow phase,  $\text{sec}^{-1}$   
 $k_I$  rate coefficient for the interstitial phase,  $\text{sec}^{-1}$   
 $k_s$  rate coefficient of a surface reaction,  $\text{sec}^{-1}$   
 $k_u$  rate coefficient for upflow phase,  $\text{sec}^{-1}$   
 $K_m$  charge transfer coefficient  
 $K_s$  effective specific conductance of the electrolyte in the fluidized bed,  
 $n$  number of transfer units,  
 $n_d$  total number of holes in the distributor  
 $n_R$  number of reaction units in downflow phase  
 $N_A$  number of moles of A  
 $N_R$  number of reaction units in upflow phase  
 $Q_E$  flow rate of cloud gas transfer per unit volume of cloud space,  $\text{sec}^{-1}$   
 $Q_M$  interphase mass transfer coefficient,  $\text{sec}^{-1}$   
 $R$  gas constant,  $VC/K$  mole  
 $R_e$  Reynolds number  
 $S_c$  Schmidt number  
 $Sh$  Sherwood number  
 $T$  absolute temperature  $^{\circ}\text{K}$   
 $U_I$  average linear velocity of interstitial gas,  $\text{cm/sec}$ ; Eq. 6  
 $U_c$  average linear velocity of bubble plus cloud phase,  $\text{cm/sec}$ ; Eq. 7  
 $U_{mf}$  minimum fluidisation velocity,  $\text{cm/sec}$ ; Eq. 12  
 $U_R$  relative velocity between cloud and interstitial gas,  $\text{cm/sec}$ ; Eq. 14  
 $U_d$  average linear gas velocity in downflow phase,  $\text{cm/sec}$ ; Eq. 16  
 $U_u$  average linear gas velocity in upflow phase,  $\text{cm/sec}$ ; Eq. 17  
 $U$  Superficial fluidizing velocity,  $\text{cm/sec}$ ; Eq. 20, 21  
 $U_{mf}$  minimum fluidisation velocity,  $\text{cm/sec}$ ; Eq. 20, 21, 23  
 $U_b$  absolute bubble rising velocity,  $\text{cm/sec}$ ; Eq. 20, 21, 24  
 $U_o$  superficial fluid velocity (measured on an empty tube basis) through a bed of solids,  $\text{cm/sec}$ ; Eq. 25  
 $U_{br}$  velocity of a bubble with respect to the emulsion phase,  $\text{cm/sec}$ ; Eq. 25  
 $U_{gb}$  Superficial gas velocity in bubble phase,  $\text{cm/sec}$ ; Eq. 27  
 $U$  superficial gas velocity,  $\text{cm/sec}$ ; Eq. 29, 30  
 $V$  bubble volume,  $\text{cm}^3$   
 $V_c$  cloud volume,  $\text{cm}^3$   
 $V_r$  volume of reactor,  $\text{cm}^3$   
 $x$  axial co-ordinate with origin at the upper surface of the distributor.  
 $z$  vertical distance through bed,  $\text{cm}$   
 $\alpha$  electrochemical transfer coefficient  
 $\beta$  relative rate of dense gas downflow  
 $\delta$  solution-metal diffusion layer thickness,  $\text{cm}$   
 $\epsilon$  void fraction, or dense phase voidage  
 $\epsilon_{mf}$  void fraction in a bed at minimum fluidizing conditions,  
 $\eta$  local overpotential,  $\text{V}$   
 $\mu$  gas viscosity,  $\text{g/cm sec}$   
 $\rho$  gas density,  $\text{g/cm}^3$   
 $\rho_m$  effective specific resistivity of the discontinuous metal phase,  $\Omega\text{cm}$   
 $\rho_s$  effective specific resistivity of the solution phase,  $\Omega\text{cm}$   
 $\rho_p$  particle density,  $\text{g/cm}^3$   
 $\tau$  mean residence time,  $\text{sec}$   
 $\tau_m$  space time for fixed bed,  $\text{sec}$   
 $\phi_m$  electric potential in the dispersed phase,  $\text{V}$   
 $\phi_s$  electric potential in the electrolyte phase,  $\text{V}$

## References

1. J. R. Grace, *AIChE Symposium series*, **67**  
 HWAHAK KONGHAK Vol. 16, No. 1, February 1978

- (116), (1971), 159.
2. W.G. May, *Chem. Eng. Progr.*, **55** (12), (1959), 49.
  3. van Deemter, J.J., *Chem. Eng. Sci.*, **13** (1961), 143.
  4. van Deemter, J.J., (Proceedings of the International Symposium on Fluidisation, (Amsterdam: Netherlands University Press)) 1967, p. 334.
  5. J.P., Mireur, and K.B. Bischoff, *AIChE J.*, **13**, (1967), 839.
  6. C.Y., Shen, and H.F. Johnstone, *AIChE J.*, **1**, (1955), 349.
  7. J.F., Mathis, and C.C. Waston, *ibid.*, **2** (1956), 518.
  8. W.K. Lewis, E.R. Gilliland and W. Glass, *ibid.*, **5**, (1959), 419.
  9. K.P. Lanneau, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **38**, (1960), 125.
  10. A. Gomezplata and W.W. Shuster, *AIChE J.*, **6**, (1960), 454.
  11. T. Mamuro and I. Muchi, *Intern. Chem. Eng.*, **5**, (1965), 732.
  12. H., Kobayashi, F. Arai, T. Chiba, and Y. Tanaki, *Kagaku Kogaku*, **33**, (1969) 274.
  13. J.C. Orcutt, J.F. Davidson and R.F. Pigford, *Chem. Eng. Progr. Symposium series*, **58** (38), (1962), 1.
  14. J.F., Davidson, and D. Harrison, (Fluidized Particles, Cambridge Univ. press, Cambridge), (1963).
  15. P.N., Rowe, *Chem. Eng. Progr.*, **60** (3), (1964), 75.
  16. P. L., Rose, Ph. D. dissertation, Univ. Cambridge, (1965).
  17. B.A., Partridge, and P.N. Rowe, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **44**, (1966), 335.
  18. F.D., Toor, and P.H. Calderbank, Proceedings of the International Symposium on Fluidization (Amsterdam: Netherlands Univ. Press) 1967, p. 373.
  19. S. Hovmand, and J.F. Davidson, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **46**, (1968), 190.
  20. D., Kunii, and Levenspiel, Fluidization Engineering, (New York: John Wiley & sons), 1969.
  21. K. Kato and C.Y. Wen, *Chem. Eng. Sci.*, **24**, (1969), 1351.
  22. T. Chiba, and H. Kobayashi, *Chem. Eng. Sci.*, **25**, (1970), 1375.
  23. C. Fryer and O.E. Potter, *Ind. & Eng. Chem. Fundam.*, **11**, (1972), 338.
  24. Gwyn, Moser, and Parker, *Chem. Eng. Progr. Symposium series*, **66** (101), (1970), 19.
  25. M. Fleischmann, and J.W. Oldfield, *J. Electroanal. Chem.*, **29**, (1971), 211.
  26. J.R. Backhurst, J.M. Coulson, F. Goodridge, R.E. Plimley and M. Fleischmann, *J. Electrochem. Soc.*, **116** (1969), 1600.
  27. J.G. Yates, *Chem. Engr.*, November (1975).
  28. P.N. Rowe, B.A. Partridge and J.G. Yates, Proceedings of the International Symposium on Fluidization (Amsterdam; Netherlands Univ. Press), 1967, p. 711.
  29. J.G. Yates, P.N. Rowe and S.T. Whang, *Chem. Eng. Sci.*, **25**, (1970), 1387.
  30. J.H. De Groot, Proceedings of the International Symposium on Fluidization (Amsterdam; Netherlands Univ. Press) 1967, p. 348.
  31. C. Fryer, and O.E. Potter, Proceedings of the International Conference on Fluidisation and its Applications, (Toulouse), 1973, p. 468.
  32. H. Kobayashi, F. Arai and T. Chiba, *Chem. Eng., Tokyo*, **29**, (1965), 858.
  33. T. Chiba and H. Kobayashi, Proceedings of the International Conference on Fluidisation and its Applications, (Toulouse), 1973,

- p. 468.
34. T. Chiba, K. Terashima and H. Kobayashi, *Chem. Eng. Sci.*, **27**, (1972) 965.
  35. B.M. Ismail and F. Goodridge, *I. Chem. E. Sympo. series 1* (37), (1971), 29.
  26. M. Fleischmann and J.W., Oldfield, *J. Electroanal. Chem.*, **29**, (1971), 231.
  37. C. Chavarie and J.R. Grace, Proceedings of the second International Symposium on Reaction Engineering, (Amsterdam; Elsevier), 1972.
  38. C. Chavarie and J.R. Grace, *Ind. & Eng. Chem. Fundam.*, **14**, (1975) 75, 79, and 86.
  39. P.N. Rowe and D.J., Everett, *Trans. Instn. chem. Engrs.*, **50**, (1972), 55.
  40. J.F. Davidson and D. Harrion, Fluidization, (London; Academic Press), 1971.
  41. M.I. Gillibrand, Proceedings of the International Symposium on Batteries, (Brighton; Pergamon Press), (1972) p. 585.
  42. D.S. Flett, *Chem. & Industry*, **16**, (1972) 983.
  43. S. Germain and F. Goodridge, *Electrochimica Acta*, **21**, (1976) 545.
  44. 田海秀, 화학과 공업의 진보, **15** (1975), 45.
  45. 田海秀(공등), MOST-R-76-23, (1976).
  46. 田海秀, 高大 理工論集, **16** (1975), 147.

